

мер пор монолитов SiO_2 не позволяет частицам агрегировать, фиксируя наносостояние. Возможность останавливать реакцию в определенный момент позволяет варьировать размер частиц в диапазоне от 5 до 8 нм. Размер частиц определен УФ-видимой спектроскопией по краю полосы поглощения (Урбаха).

Были изучены оптические свойства полученных блочных композиционных материалов SiO_2/CdS . По мере формирования наночастиц на спектрах поглощения наблюдали широкую полосу в области 425-475 нм. Люминесцентные свойства композитов CdS/SiO_2 определяются аннигиляцией электронно-дырочных пар (экситонов), возникших при возбуждении в области поглощения сульфида кадмия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ МЕЖФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\{\text{MX}\}(\text{г})$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Ti}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

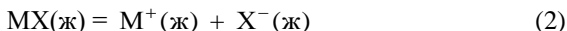
Твердые растворы галогенидов металлов $\{\text{MX}\}(\text{г})$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Ti}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), полученные гидрохимическим методом в поликристаллическом виде, являются весьма востребованным сырьевым материалом в ИК-волоконной оптике.

Термодинамическое моделирование гидрохимического синтеза таких растворов свидетельствует о важной роли в нём межфазных реакций типа



где ж, г – указатели жидкой и твердой фаз в гидрохимической системе. Константы равновесия данных реакций $K_1^{CN}(T, [c_k^{(\text{ж})}])$ (они являются инвариантами в термодинамических законах равновесия, выраженных в шкале плотностей чисел молей $c_k^{(\text{ж})}$ жидкофазных компонентов $k(\text{ж})$ и в шкале мольных долей $N_k^{(\text{г})}$ твердофазных компонентов $k(\text{г})$), при этом они зависят только от температуры T и выбора единицы измерения $[c_k^{(\text{ж})}]$) позволяют находить равновесные величины $c_{\text{MX, рав}}^{(\text{ж})}$, которые нужны при оценке движущих сил в процессах формирования твердых растворов $\{\text{MX}\}(\text{г})$. Однако сведения о них в литературе отсутствуют. Настоящая работа имеет целью определение таких констант.

Поставленная цель достигается путем совместного рассмотрения реакций типа (1) с жидкофазными реакциями типа



(для которых числовые значения термодинамических констант равновесия $K_2^c(T, [c_k^{(\text{ж})}])$ имеются в справочной литературе) и экспериментального определения коэффициентов растворимостей $s_{\text{MX(т)}}^c(T, [c_k^{(\text{ж})}])$ твердых индивидуальных MX(т) в жидкой чистой воде $\text{H}_2\text{O(ж)}$: $s_{\text{MX(т)}}^c(T, [c_k^{(\text{ж})}]) = \left(c_{\text{MX}}^{(\text{ж})} + c_{\text{M}^+}^{(\text{ж})} \right)_{\text{рав}}$. В работе показано, что

$$K_1^{cN} = \left(\frac{s_{\text{MX(т)}}^c}{[c_k^{(\text{ж})}]} \right)^{-2} \left(\frac{0,5K_2^c}{\left(\gamma_{\pm, \text{MX}}^{c(\text{ж})} \right)^2} + \frac{s_{\text{MX(т)}}^c}{[c_k^{(\text{ж})}]} + \sqrt{\frac{K_2^c}{\left(\gamma_{\pm, \text{MX}}^{c(\text{ж})} \right)^2} \left(\frac{0,25K_2^c}{\left(\gamma_{\pm, \text{MX}}^{c(\text{ж})} \right)^2} + \frac{s_{\text{MX(т)}}^c}{[c_k^{(\text{ж})}]} \right)} \right), \quad (3)$$

где $\gamma_{\pm, \text{MX}}^{c(\text{ж})}$ – средний коэффициент активности ионов $\text{M}^+(\text{ж})$ и $\text{X}^-(\text{ж})$ в водном растворе MX(т) (он может быть найден с помощью уравнения Дебая-Хьюккеля, если $s_{\text{MX(т)}}^c \leq 100$ моль/м³). Уравнение (3) допускает прямой расчет K_1^{cN} по известным K_2^c , $s_{\text{MX(т)}}^c$ и $\gamma_{\pm, \text{MX}}^{c(\text{ж})}$ при любой T .

Ниже в табличной форме приведены результаты такого расчета K_1^{cN} по уравнению (3) при $T = 298$ К, $[c_k^{(\text{ж})}] = 1$ моль/м³:

$\text{MX(ж)} = \text{MX(т)}$	K_1^{cN}	$\text{MX(ж)} = \text{MX(т)}$	K_1^{cN}
$\text{AgCl(ж)} = \text{AgCl(т)}$	$4,92 \cdot 10^3$	$\text{TlCl(ж)} = \text{TlCl(т)}$	2,07
$\text{AgBr(ж)} = \text{AgBr(т)}$	$8,54 \cdot 10^4$	$\text{TlBr(ж)} = \text{TlBr(т)}$	40,4
$\text{AgI(ж)} = \text{AgI(т)}$	$2,67 \cdot 10^6$	$\text{TlI(ж)} = \text{TlI(т)}$	$4,90 \cdot 10^3$

Мы использовали их при моделировании синтеза $\{\text{MX}\}(\text{т})$ для определения $c_{\text{MX, рав}}^{(\text{ж})}$ с помощью законов равновесия реакций (1).